



Catalyst for the carboxylation of carbonylated compounds in the gas phase

Zipp, Alexander; Ruedinger, Christoph; Fehrmann, Rasmus; Hanning, Christopher William; Riisager, Anders

Publication date:
2013

Document Version
Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link back to DTU Orbit](#)

Citation (APA):
Zipp, A., Ruedinger, C., Fehrmann, R., Hanning, C. W., & Riisager, A. (2013). Catalyst for the carboxylation of carbonylated compounds in the gas phase. (Patent No. WO2013124174).

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
29. August 2013 (29.08.2013)



WIPO | PCT



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2013/124174 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
B01J 31/02 (2006.01) *B01J 31/16* (2006.01)
B01J 31/22 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/052625
- (22) Internationales Anmeldedatum:
11. Februar 2013 (11.02.2013)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2012 202 622.3
21. Februar 2012 (21.02.2012) DE
- (71) Anmelder: **WACKER CHEMIE AG** [DE/DE]; Hamns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).
- (72) Erfinder: **ZIPP, Alexander**; Aidenbachstr. 72, 81379 München (DE). **RÜDINGER, Christoph**; Moosbichlstr. 26, 82319 Starnberg (DE). **FEHRMANN, Rasmus**; Eckersbergsgade 23, DK-2100 Copenhagen Ø (DK). **HANNING, Christopher William**; 11 Laverton Road, Lytham St. Annes Lancashire FY8 1EW (GB). **RIISAGER, Anders**; Rønnevangshusene 138, DK-2630 Taastrup (DK).
- (74) Anwälte: **POTTEN, Holger** et al.; Wacker Chemie AG, Hamns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: CATALYST FOR THE CARBOXYLATION OF CARBONYLATED COMPOUNDS IN THE GAS PHASE

(54) Bezeichnung : KATALYSATOR ZUR CARBONYLIERUNG CARBONYLIERBARER VERBINDUNGEN IN DER GASPHASE

(57) Abstract: The invention relates to a catalyst for the carboxylation of carbonylated compounds in the gas phase. Said catalyst consists of a metal complex which is active when the carboxylation is under reaction conditions and an organic salt, which is solid under normal conditions and liquid under reaction conditions, on the porous inert support material.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen Katalysator zur Carbonylierung carbonylierbarer Verbindungen in der Gasphase. Dieser Katalysator besteht aus einem unter den Reaktionsbedingungen der Carbonylierung aktiven Metallkomplex und einem unter Normalbedingungen festen und unter Reaktionsbedingungen der Carbonylierung flüssigen organischen Salz auf einem porösen inerten Trägermaterial.



WO 2013/124174 A1

Katalysator zur Carbonylierung carbonylierbarer Verbindungen in der Gasphase

Die Erfindung betrifft einen Katalysator zur Carbonylierung
5 carbonylierbarer Verbindungen in der Gasphase.

Aus WO2006122563 ist ein Verfahren zur kontinuierlichen hetero-
gen-katalysierten Carbonylierung carbonylierbarer Verbindungen,
in der Gasphase bekannt. Als Katalysator dient dabei ein Metall
10 der Gruppe VIII des Periodensystems, vorzugsweise Rhodium, ge-
löst in einer ionischen Flüssigkeit und immobilisiert auf einem
Trägermaterial. Dieser Katalysator, auch SILP (supported ionic
liquid phase) Katalysator genannt, ist an normaler Atmosphäre
nicht stabil. Er zersetzt sich an Luft vergleichsweise schnell
15 und weist daher nach Befüllen eines Reaktors in herkömmlicher
Art und Weise nur noch geringe oder keine Aktivität mehr auf.
Um dies zu vermeiden muss der Katalysator unter Kohlenmonoxid
Atmosphäre in den Reaktor überführt werden, was in technischem
Maßstab nicht praktikabel ist.

20

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es einen Katalysator für
die heterogen-katalysierte Carbonylierung carbonylierbarer Ver-
bindungen zur Verfügung zu stellen, der die vorgenannten Nach-
teile eines SILP-Carbonylierungs-Katalysators nicht aufweist.

25

Die Aufgabe wird gelöst durch einen Katalysator bestehend aus
einem unter den Reaktionsbedingungen der Carbonylierung aktiven
Metallkomplex und einem unter Normalbedingungen festen und un-
ter den Reaktionsbedingungen der Carbonylierung flüssigen orga-
30 nischen Salz auf einem porösen inerten Trägermaterial.

Bei dem Metallkomplex handelt es sich um eine hinsichtlich der
Carbonylierung carbonylierbarer Substanzen aktive Übergangsme-
tallverbindung oder eine unter den Reaktionsbedingungen der
35 Carbonylierung in eine aktive Übergangsmetallverbindung zu

überführende Vorstufe einer derartigen Verbindung. Derartige Metallkomplexe sind in WO2006122563 offenbart, insoweit wird auf die dortige Offenbarung beispielsweise auf S. 4 Z. 31 bis S. 5. Z. 6 Bezug genommen. Bevorzugt sind Verbindungen der Übergangsmetalle Rhodium und Iridium, besonders bevorzugt sind Rhodiumverbindungen. Beispiele für insbesondere geeignete Rhodiumverbindungen sind $\text{RhCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, $\text{RhBr}_3 \times \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Br}]_2$, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}]_2$, $[\text{Rh}(\text{OAc})_2]_2$ und $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]_2$. (OAc bedeutet Acetatrest, Acac bedeutet Acetylacetonatrest)

Bei dem unter Normalbedingungen festen und unter den Reaktionsbedingungen der Carbonylierung flüssigen organischen Salz handelt es sich vorzugsweise um ein Phosphoniumsalz mit einem Schmelzpunkt zwischen 120 und 200 °C, bevorzugt um ein quaternäres Phosphoniumsalz mit vier unabhängig voneinander ausgewählten aliphatischen oder aromatischen Resten mit 1 bis 20 C Atomen mit einem Schmelzpunkt zwischen 120 und 200 °C. Alle Temperaturangaben wurden bestimmt bei einem Druck von 0,1 MPa. Unter Normalbedingungen sind im Sinne der vorliegenden Erfindung eine Temperatur von 25 °C und ein Druck von 0,1 MPa zu verstehen.

Bei den aliphatischen oder aromatischen Resten mit 1 bis 20 C Atomen handelt es sich bevorzugt um Methyl-, Ethyl-, Propyl-, iso-Propyl-, Butyl-, iso-Butyl-, tert-Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Allyl-, Phenyl-, Toluyll-, Xylyl-, Naphthyl-, oder Benzyl-Reste.

Beispiele für derartige organische Salze sind Methyltriphenylphosphoniumiodid, Ethyltriphenylphosphoniumiodid, Tripropylmethylphosphoniumiodid, Tributylmethylphosphoniumiodid und Tetra-butylphosphoniumiodid.

Bei dem Trägermaterial für den erfindungsgemäßen Katalysator handelt es sich um poröse und unter den Reaktionsbedingungen der Carbonylierung inerte Materialien. Beispiele für derartige

Trägermaterialien sind SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 . Bevorzugt handelt es sich um SiO_2 , besonders bevorzugt um pyrogen erzeugte SiO_2 sowie daraus hergestellte Formkörper. Derartige Formkörper sind bereits in WO 2008/071612 beschrieben. Insoweit wird auf die dortige Offenbarung beispielsweise auf S. 4 Z. 30 bis S. 17 Z. 14 Bezug genommen. Die Trägermaterialien können in jeder für Katalysatoren bekannten Form vorliegen, beispielsweise als Pulver, Granulat oder als Formkörper wie Stränge, Zylinder, Pellets, Ringe, Multi-Loch-Ringe, Kugeln, Sattelkörper, Räder, Sessel, Schaumkörper oder Waben, besonders geeignet sind zylindrische Extrudate wie Zylinder oder Ringe. Die Katalysatorträger können über verschiedene Formgebungstechniken wie zum Beispiel Extrusion, Agglomeration, Granulation, Pressen oder Pelletieren gewonnen werden. Der poröse Katalysatorträger kann auch auf einem nicht porösen Trägerkörper als Schicht aufgetragen sein. Der daraus resultierende Schalenkatalysatorformkörper (katalytisch aktive Komponente aus SILP Katalysator, ionischer Flüssigkeit und porösem SILP-Katalysatorträger auf einem unporösen Formkörper) wird dann wie ein Vollkatalysatorformkörper behandelt.

Der Katalysator kann hergestellt werden wie z.B. in WO2006122563 offenbart, insoweit wird auf die dortige Offenbarung insbesondere auf S. 13 Z. 4 bis Z. 14 Bezug genommen.

Die Herstellung des Katalysators erfolgt bevorzugt durch gleichzeitiges oder sequentielles Aufbringen der hinsichtlich der Carbonylierung carbonylierbarer Substanzen aktiven Übergangsmetallverbindung oder einer unter den Reaktionsbedingungen der Carbonylierung in eine aktive Übergangsmetallverbindung zu überführende Vorstufe einer derartigen Verbindung und des unter Normalbedingungen festen und unter Reaktionsbedingungen der Carbonylierung flüssigen organischen Salzes unter Zuhilfenahme eines Lösungsmittels auf ein poröses Trägermaterial und anschließender Entfernung des Lösungsmittels.

Beispiele für Lösungsmittel sind Wasser oder organische Lösungsmittel wie beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanol, Aceton, Diethylether, Tetrahydrofuran, Essigsäure, Acetonitril und Dimethylformamid, wobei Methanol und Essigsäure als Lösungsmittel für die Aufbringung der Komponenten bevorzugt sind.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Carbonylierung carbonylierbarer Substanzen unter Einsatz des erfindungsgemäßen Katalysators.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in der Gasphase in der Weise durchgeführt, dass die Reaktionsgase bestehend im wesentlichen aus Kohlenmonoxid, der carbonylierbaren Substanz sowie einem Promotor gasförmig mit dem festen Katalysator in Kontakt gebracht werden. Neben den genannten Komponenten können weitere Komponenten wie beispielsweise Verunreinigungen der Edukte oder Nebenprodukte, die sich im Falle eines technisch gängigen Kreislaufverfahrens angereichert haben wie z.B. Wasser, Essigsäure, Essigsäuremethylester, Dimethylether, Stickstoff, Wasserstoff, Methan oder Kohlendioxid in den Reaktionsgasen vorhanden sein.

20

Bevorzugte carbonylierbare Substanzen sind Alkohole, besonders bevorzugt ist Methanol. Bevorzugte Promotoren sind organische Iodide, besonders bevorzugt ist Iodmethan.

25

Der Anteil an carbonylierbarer Substanz in der Gasphase beträgt vorzugsweise 0,1 bis 50 mol%, besonders bevorzugt 5 bis 20 mol%. Der Anteil an Promotor in der Gasphase beträgt vorzugsweise zwischen 0,1 und 50 mol%, besonders bevorzugt 1 bis 10 mol%. Der Rest auf 100 mol% ist Kohlenmonoxid sowie ggf. vorhandene Verunreinigungen oder im Falle eines Kreislaufverfahrens auch angereicherte Nebenprodukte.

30

Die Carbonylierung erfolgt bei einer Temperatur zwischen 100 und 300°C, bevorzugt zwischen 150 und 250°C sowie unter Reakti-

35

onsüberdrücken zwischen 0,1 und 10 MPa, bevorzugt zwischen 0,5 und 5 MPa, besonders bevorzugt zwischen 1 und 3 MPa. Unter den Reaktionsbedingungen der Carbonylierung sind im Sinne der vorliegenden Erfindung diese Temperatur und Druckbedingungen zu verstehen.

Das Verfahren wird entweder mit einfachem Durchtritt der Reaktionsgase durch den Reaktor oder als Kreisgasverfahren betrieben, bevorzugt wird das Verfahren als Kreisgasverfahren betrieben. Die Befüllung des Reaktors mit dem erfindungsgemäßen Katalysator kann dabei unter Luftzutritt erfolgen, eine Kohlenmonoxid Atmosphäre wie für einen herkömmlichen SILP-Carbonylierungs-Katalysator essentiell ist nicht erforderlich.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung:

Trägermaterial

Die Trägermaterialien aus pyrogener Kieselsäure wurden hergestellt wie in WO2008071612 Beispiel 21 beschrieben. Das Trägermaterial weist eine spezifische Oberfläche nach BET von 203 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ (bestimmt gemäß DIN 66131 durch Stickstoffphysisorption) und ein Porenvolumen 0,76 mL g^{-1} auf. Das Material wurde durch Mahlung und fraktionierte Siebung auf eine Korngrößenverteilung von 100 bis 250 μm eingestellt.

Vergleichsbeispiel

Zur Herstellung des Katalysators wurde eine entsprechende Menge der Rhodiumverbindung Di- μ -iodo-tetracarbonyldirrhodium(I) und der ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-3-methylimidazoliumiodid mit einem dem Porenvolumen des porösen Trägermaterials entsprechenden Volumen an Methanol auf das Trägermaterial imprägniert und das Methanol im Vakuum bei 0,1 mbar und 60 °C für 12 h entfernt. Der so hergestellte Katalysator wies einen Rhodiumanteil

von 2,45 Gew.-% und einen Porenfüllgrad an organischem Salz von 42,0 Vol.-% auf.

Zur Untersuchung wurden 250 mg des beschriebenen Katalysators mit 100 NmL/min eines Gasgemischs bestehend aus 10,6 Mol-% Methanol und 2,0 Mol-% Iodmethan in Kohlenmonoxid mit 8,7 Mol-% Methan als internen Standard in einem Titan-Reaktor mit 4 mm Innendurchmesser bei einer Temperatur von 190 °C und einem Reaktionsüberdruck von 20 bar zur Reaktion gebracht. Die Analyse der Produkte erfolgte mittels Gaschromatographie.

Die dabei mit dem Katalysator im stationären Betrieb erzielten Raum-Zeit-Leistung der Summe der Acetyl-Spezies (Essigsäure + Essigsäuremethylester) gerechnet als Essigsäure lag zwischen 1000 und 1500 $\text{g}_{\text{AcOH}} \text{L}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$.

15 **Erfindungsgemäßes Beispiel**

Zur Herstellung des Katalysators wurde eine entsprechende Menge der Rhodiumverbindung Di- μ -chloro-tetracarbonyldirrhodium(I) und dem hochschmelzenden organischen Salz Methyltriphenylphosphoniumiodid mit einem dem Porenvolumen des porösen Trägermaterials entsprechenden Volumen an Methanol auf das Trägermaterial imprägniert und das Methanol im Vakuum bei 0,1 mbar und 60 °C für 12 h entfernt. Der so hergestellte Katalysator wies einen Rhodiumanteil von 2,2 Gew.-% und einen Porenfüllgrad an organischem Salz von 49,1 Vol.-% auf.

Zur Untersuchung wurden 250 mg des beschriebenen Katalysators mit 100 NmL/min eines Gasgemischs bestehend aus 10,6 Mol-% Methanol und 2,0 Mol-% Iodmethan in Kohlenmonoxid mit 8,7 Mol-% Methan als internen Standard in einem Titan-Reaktor mit 4 mm Innendurchmesser bei einer Temperatur von 190 °C und einem Reaktionsüberdruck von 20 bar zur Reaktion gebracht. Die Analyse der Produkte erfolgte mittels Gaschromatographie.

Die dabei mit dem Katalysator im stationären Betrieb erzielten Raum-Zeit-Leistung der Summe der Acetyl-Spezies (Essigsäure + Essigsäuremethylester) gerechnet als Essigsäure lag hierbei

zwischen 1910 und 1990 $\text{g}_{\text{AcOH}} \text{L}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$ und damit signifikant über

der im Vergleichsbeispiel mit dem Katalysator auf Basis einer konventionellen ionischen Flüssigkeit erzielten Raum-Zeit-Leistung.

Patentansprüche:

1. Katalysator für eine heterogen-katalysierte Carbonylierung carbonylierbarer Verbindungen bestehend aus einem unter
5 den Reaktionsbedingungen der Carbonylierung aktiven Metallkomplex und einem unter Normalbedingungen festen und Reaktionsbedingungen der Carbonylierung flüssigen organischen Salz auf einem porösen inerten Trägermaterial.
- 10 2. Katalysator gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Metallkomplex eine hinsichtlich der Carbonylierung carbonylierbarer Substanzen aktive Übergangsmetallverbindung oder eine unter den Reaktionsbedingungen der Carbonylierung in eine aktive Übergangsmetallverbindung zu über-
15 führende Vorstufe einer derartigen Verbindung ist.
3. Katalysator gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Metallkomplex eine Verbindungen der Übergangsmetalle Rhodium und Iridium, besonders bevorzugt eine Rhodiumver-
20 bindung ist.
4. Katalysator gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Rodiumverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe $\text{RhCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, $\text{RhBr}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Br}]_2$, $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2$,
25 $[\text{Rh}(\text{OAc})_2]_2$ und $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]_2$.
5. Katalysator gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, dass das organischen Salz ein Phosphoniumsalz mit einem Schmelzpunkt zwischen 120 und 200 °C ist.
30
6. Katalysator gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Phosphoniumsalz Methyltriphenylphosphoniumiodid, Ethyltriphenylphosphoniumiodid, Tripropylmethylphosphoniumiodid, Tributylmethylphosphoniumiodid oder Tetraäthylphosphoniumiodid ist.
35

7. Katalysator gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial ein poröses und unter den Reaktionsbedingungen der Carbonylierung inertes Material ist.

5

8. Katalysator gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial ausgewählt ist aus der Gruppe SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 und es sich bevorzugt um SiO_2 , besonders bevorzugt um pyrogen erzeugtes SiO_2 handelt.

10

9. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators gemäß Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass eine hinsichtlich der Carbonylierung carbonylierbarer Substanzen aktive Übergangsmetallverbindung oder eine unter den Reaktionsbedingungen der Carbonylierung in eine aktive Übergangsmetallverbindung zu überführende Vorstufe einer derartigen Verbindung und eine unter Normalbedingungen festes und unter Reaktionsbedingungen der Carbonylierung flüssiges organisches Salz unter Zuhilfenahme eines Lösungsmittels auf ein poröses Trägermaterial aufgebracht wird und das Lösungsmittel anschließend entfernt wird.

15

20

10. Verfahren zur Carbonylierung carbonylierbarere Verbindungen in der Gasphase bei dem Reaktionsgase bestehend im wesentlichen aus Kohlenmonoxid, der carbonylierbaren Verbindung sowie einem Promotor bei einer Temperatur zwischen 100 und 300°C, bevorzugt zwischen 150 und 250°C sowie unter einem Reaktionsüberdruck zwischen 0,1 und 10 MPa, bevorzugt zwischen 0,5 und 5 MPa, besonders bevorzugt zwischen 1 und 3 MPa mit einem festen Katalysator in Kontakt gebracht werden, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um einen Katalysator gemäß Anspruch 1 bis 8 handelt.

25

30

11. Verfahren gemäß Anspruch 10 dadurch gekennzeichnet, dass die carbonylierbare Verbindung ein Alkohol bevorzugt Methanol ist.

35

12. Verfahren gemäß Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Promotor ein organisches Iodid, bevorzugt Iodmethan ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/052625

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B01J31/02 B01J31/22 B01J31/16 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EP0-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 523 553 A1 (WACKER CHEMIE GMBH [DE]) 20 January 1993 (1993-01-20) claims 1, 8; examples 1,2 page 2, line 20 page 3, line 40 - line 43 -----	1-4,7,9
X	EP 0 396 934 A1 (UOP INC [US]) 14 November 1990 (1990-11-14) page 4, line 40 - line 46; claims 1,5; examples 1,2 page 4, line 10 -----	1,2,5, 7-9
X	GB 2 027 359 A (UOP INC) 20 February 1980 (1980-02-20) page 2, line 103 - page 3, line 61; claims 1,8,9 page 3, line 80 - line 81 Beispiel ----- -/--	1,2,5, 7-9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search 26 March 2013		Date of mailing of the international search report 17/04/2013
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Klaes, Daphne

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/052625

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2006/122563 A1 (UNIV DANMARKS TEKNISKE [DK]; RIISAGER ANDERS [DK]; FEHRMANN RASMUS [DK] 23 November 2006 (2006-11-23) cited in the application claim 1 -----	1-12
A	SMITH ET ALL: "The rhodium-catalyzed methanol carbonylation to acetic acid at low water concentrations: The effect of iodide and acetate on catalyst activity and stability", JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS, vol. 39, 1 January 1987 (1987-01-01), pages 115-136, XP002694473, table 2 -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/052625

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0523553	A1	20-01-1993	CA 2073746 A1 16-01-1993
		DE 4123396 A1 21-01-1993	
		EP 0523553 A1 20-01-1993	
		US 5233106 A 03-08-1993	
EP 0396934	A1	14-11-1990	AR 246758 A1 30-09-1994
		AT 86651 T 15-03-1993	
		AU 618886 B2 09-01-1992	
		AU 5226790 A 08-11-1990	
		BR 9002096 A 13-08-1991	
		CA 2015160 A1 08-11-1990	
		CN 1048543 A 16-01-1991	
		CS 9002251 A3 19-02-1992	
		DE 69001039 D1 15-04-1993	
		DE 69001039 T2 17-06-1993	
		DK 0396934 T3 13-04-1993	
		EG 18957 A 30-06-1994	
		EP 0396934 A1 14-11-1990	
		ES 2038857 T3 01-08-1993	
		GR 3007380 T3 30-07-1993	
		HU 207699 B 28-05-1993	
		JP H0643587 B2 08-06-1994	
		JP H03115392 A 16-05-1991	
		MX 166657 B 26-01-1993	
		NO 902016 A 09-11-1990	
		NZ 233124 A 26-04-1991	
		PT 93980 A 08-01-1991	
		SU 1826987 A3 07-07-1993	
		TR 26234 A 15-02-1995	
		YU 84490 A 28-05-1992	
GB 2027359	A	20-02-1980	AT 374818 B 12-06-1984
		AU 530970 B2 04-08-1983	
		AU 4820279 A 31-01-1980	
		BR 7904695 A 13-05-1980	
		CA 1124223 A1 25-05-1982	
		DE 2927685 A1 07-02-1980	
		DK 310279 A 25-01-1980	
		EG 14061 A 31-03-1983	
		ES 482760 A2 01-07-1980	
		FR 2433974 A2 21-03-1980	
		GB 2027359 A 20-02-1980	
		HU 179813 B 28-12-1982	
		IT 1122275 B 23-04-1986	
		MX 154990 A 18-01-1988	
		NL 7904951 A 28-01-1980	
		NO 792430 A 25-01-1980	
		PH 14933 A 29-01-1982	
		RO 77061 A1 24-03-1982	
		SE 436696 B 21-01-1985	
		SE 7906183 A 26-01-1980	
		SU 1095873 A3 30-05-1984	
		YU 179179 A 28-02-1983	
WO 2006122563	A1	23-11-2006	AT 444273 T 15-10-2009
		AU 2006246838 A1 23-11-2006	
		BR PI0610858 A2 03-08-2010	
		CA 2608909 A1 23-11-2006	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/052625

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		DK 1883616 T3	14-12-2009
		EA 200702547 A1	28-04-2008
		EP 1883616 A1	06-02-2008
		ES 2332816 T3	12-02-2010
		JP 2008540107 A	20-11-2008
		KR 20080036955 A	29-04-2008
		NZ 564148 A	29-01-2010
		PT 1883616 E	24-11-2009
		US 2009030229 A1	29-01-2009
		WO 2006122563 A1	23-11-2006

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/052625

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. B01J31/02 B01J31/22 B01J31/16 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B01J		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EP0-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 523 553 A1 (WACKER CHEMIE GMBH [DE]) 20. Januar 1993 (1993-01-20) Ansprüche 1, 8; Beispiele 1,2 Seite 2, Zeile 20 Seite 3, Zeile 40 - Zeile 43 -----	1-4,7,9
X	EP 0 396 934 A1 (UOP INC [US]) 14. November 1990 (1990-11-14) Seite 4, Zeile 40 - Zeile 46; Ansprüche 1,5; Beispiele 1,2 Seite 4, Zeile 10 -----	1,2,5, 7-9
X	GB 2 027 359 A (UOP INC) 20. Februar 1980 (1980-02-20) Seite 2, Zeile 103 - Seite 3, Zeile 61; Ansprüche 1,8,9 Seite 3, Zeile 80 - Zeile 81 Beispiel -----	1,2,5, 7-9
		-/--
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 26. März 2013		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 17/04/2013
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Klaes, Daphne

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2006/122563 A1 (UNIV DANMARKS TEKNISKE [DK]; RIISAGER ANDERS [DK]; FEHRMANN RASMUS [DK] 23. November 2006 (2006-11-23) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 -----	1-12
A	SMITH ET ALL: "The rhodium-catalyzed methanol carbonylation to acetic acid at low water concentrations: The effect of iodide and acetate on catalyst activity and stability", JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS, Bd. 39, 1. Januar 1987 (1987-01-01), Seiten 115-136, XP002694473, Tabelle 2 -----	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/052625

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0523553	A1	20-01-1993	CA 2073746 A1 16-01-1993
		DE 4123396 A1 21-01-1993	
		EP 0523553 A1 20-01-1993	
		US 5233106 A 03-08-1993	
EP 0396934	A1	14-11-1990	AR 246758 A1 30-09-1994
		AT 86651 T 15-03-1993	
		AU 618886 B2 09-01-1992	
		AU 5226790 A 08-11-1990	
		BR 9002096 A 13-08-1991	
		CA 2015160 A1 08-11-1990	
		CN 1048543 A 16-01-1991	
		CS 9002251 A3 19-02-1992	
		DE 69001039 D1 15-04-1993	
		DE 69001039 T2 17-06-1993	
		DK 0396934 T3 13-04-1993	
		EG 18957 A 30-06-1994	
		EP 0396934 A1 14-11-1990	
		ES 2038857 T3 01-08-1993	
		GR 3007380 T3 30-07-1993	
		HU 207699 B 28-05-1993	
		JP H0643587 B2 08-06-1994	
		JP H03115392 A 16-05-1991	
		MX 166657 B 26-01-1993	
		NO 902016 A 09-11-1990	
		NZ 233124 A 26-04-1991	
		PT 93980 A 08-01-1991	
		SU 1826987 A3 07-07-1993	
		TR 26234 A 15-02-1995	
		YU 84490 A 28-05-1992	
GB 2027359	A	20-02-1980	AT 374818 B 12-06-1984
		AU 530970 B2 04-08-1983	
		AU 4820279 A 31-01-1980	
		BR 7904695 A 13-05-1980	
		CA 1124223 A1 25-05-1982	
		DE 2927685 A1 07-02-1980	
		DK 310279 A 25-01-1980	
		EG 14061 A 31-03-1983	
		ES 482760 A2 01-07-1980	
		FR 2433974 A2 21-03-1980	
		GB 2027359 A 20-02-1980	
		HU 179813 B 28-12-1982	
		IT 1122275 B 23-04-1986	
		MX 154990 A 18-01-1988	
		NL 7904951 A 28-01-1980	
		NO 792430 A 25-01-1980	
		PH 14933 A 29-01-1982	
		RO 77061 A1 24-03-1982	
		SE 436696 B 21-01-1985	
		SE 7906183 A 26-01-1980	
		SU 1095873 A3 30-05-1984	
		YU 179179 A 28-02-1983	
WO 2006122563	A1	23-11-2006	AT 444273 T 15-10-2009
		AU 2006246838 A1 23-11-2006	
		BR PI0610858 A2 03-08-2010	
		CA 2608909 A1 23-11-2006	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/052625

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
		DK 1883616 T3	14-12-2009
		EA 200702547 A1	28-04-2008
		EP 1883616 A1	06-02-2008
		ES 2332816 T3	12-02-2010
		JP 2008540107 A	20-11-2008
		KR 20080036955 A	29-04-2008
		NZ 564148 A	29-01-2010
		PT 1883616 E	24-11-2009
		US 2009030229 A1	29-01-2009
		WO 2006122563 A1	23-11-2006
